

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149951

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-254359

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 08.09.1999

(72)Inventor : SUZUKI KIMIHITO
HAMADA TAKESHI
KONO TARO
SUGIURA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 10258673 Priority date : 11.09.1998 Priority country : JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR THE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having high initial efficiency and a cycle characteristic, and a negative active material used for it.**SOLUTION:** A negative active material comprising powder of a silicon material containing boron and having 0.1-50 wt.% of boron content in the silicon material is used as a negative active material, in a lithium secondary battery containing a positive active material, the negative active material and a nonaqueous electrolyte. A 50%-cumulative size of the negative active material powder is 1-100 μ m, and a peak intensity ratio (SiB₄:021)/I(Si:111) of peak intensity of a diffracted ray from a (021) plane of SiB₄ to peak intensity of diffracted ray from a (111) plane of Si in an X-ray wide angle diffraction method for the negative active material powder is preferably 1 or less.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 15.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP2000149951

Title:

LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR THE LITHIUM SECONDARY BATTERY

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having high initial efficiency and a cycle characteristic, and a negative active material used for it.

SOLUTION: A negative active material comprising powder of a silicon material containing boron and having 0.1-50 wt.% of boron content in the silicon material is used as a negative active material, in a lithium secondary battery containing a positive active material, the negative active material and a nonaqueous electrolyte. A 50%-cumulative size of the negative active material powder is 1-100 μm , and a peak intensity ratio $(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ of peak intensity of a diffracted ray from a (021) plane of SiB_4 to peak intensity of diffracted ray from a (111) plane of Si in an X-ray wide angle diffraction method for the negative active material powder is preferably 1 or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149951

(P2000-149951A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/02		4/02
	10/40		10/40
			D
			Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-254359	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成11年9月8日 (1999.9.8)	(72) 発明者	鈴木 公仁 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
(31) 優先権主張番号	特願平10-258673	(72) 発明者	濱田 健 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
(32) 優先日	平成10年9月11日 (1998.9.11)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池およびリチウム二次電池用負極活物質

(57) 【要約】

【課題】 高い放電容量を実現しながら、高い初期効率とサイクル特性を有するリチウム二次電池およびこれに用いる負極活物質を提供する。

【解決手段】 正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウム二次電池において、該負極活物質として、ホウ素を含有する珪素材料の粉末からなり、該珪素材料におけるホウ素含有量が0.1～50重量%である負極活物質を用いたことを特徴とする。さらに、その負極活物質粉末の50%累積径が1～100μmであること、その負極活物質粉末のX線広角回折法におけるSiの(111)面からの回折線のピーク強度に対するSiB₄の(021)面からの回折線のピーク強度の比I(SiB₄;021)/I(Si;111)が1以下であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素を含有する珪素材料粉末からなり、その珪素材料粉末におけるホウ素含有量が0.1～50重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 該負極活物質の50%累積径(d_{50})が1～100 μ mであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 該負極活物質が、X線広角回折法におけるSiの(111)面からの回折線のピーク強度 $I(\text{Si}; 111)$ に対する SiB_4 の(021)面からの回折線のピーク強度 $I(\text{SiB}_4; 021)$ の比 $I(\text{SiB}_4; 021)/I(\text{Si}; 111)$ が1以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウム二次電池において、該負極活物質として請求項1～3のいずれかに記載の負極活物質を少なくとも用いてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池およびこれに用いられる負極活物質に関するものである。さらに詳しくは、本発明は高い電圧を有し、放電容量が大きく、且つ、充放電時の容量ロスが少ない高性能なリチウム二次電池およびこれに用いられる負極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高エネルギー密度を有するため、移動体通信、携帯用情報端末用電源として利用され、端末の普及とともにその市場が急速に伸びている。それに伴い端末機器の特徴である小型、軽量をさらに追及するため、機器の中で大きな容積を占める電池に対し更なる小型、軽量化の性能改善が求められている。

【0003】現在その二次電池に使用されている負極活物質は主に黒鉛系炭素質材料であり、電池性能を左右するキーマテリアルとなっている。しかしながら、その材料中にリチウムを可逆的に挿入・脱離できる量は炭素6原子に対してリチウム1原子が限界であり、電気容量にして372mAh/gが炭素材料の充放電に対する理論的な限界容量である。現行の二次電池はこの限界容量に近いレベルで使用されているため、今後の飛躍的な性能改善は期待できない。

【0004】このような状況の下、炭素以外の材料、例えば合金や無機化合物で372mAh/gを大きく上回る容量を有する材料の探索が徐々に行われつつある。その中でも特に、錫、珪素を含んだ結晶質、非晶質炭酸化合物で1000mAh/gに近い放電容量を発揮することが見いだされた(例えば、特開平7-220721号

公報、特開平7-249409号公報、等)。また、最近珪素単体を負極活物質に用いた場合、3000mAh/g前後の初期放電容量を示し(第38回電池討論会、3A16(1997))、珪素酸化物を負極活物質に用いた場合、1500mAh/g前後の初期放電容量を示して(第38回電池討論会、3A17(1997))、黒鉛系炭素質材料の限界容量をはるかに超える放電容量を有することが報告された。しかしながら、いずれの材料もその初期放電容量に対して初期充電容量が大きい、すなわち、充放電時の容量ロスが非常に大きく(両材料ともに1000mAh/g程度)、サイクル特性が低い(充放電開始後数サイクルで容量が半減)ことが大きな問題であった。

【0005】一方、珪素にホウ素を含有せしめた材料として、一般式 SiB_n において、 n が0.1から3であるホウ素化珪素合金構造物(特開昭53-136630号公報)、 n が3.2から6.6の範囲の SiB_4 を主とする珪素のホウ素化合物粉末(特開平8-138744号公報)がそれぞれ開示されている。前記合金構造物では珪素本来の黒鉛系炭素質材料をはるかに超える大きな放電容量を示すものの、合金浴中に集電マトリックスを含浸して成型する電極であるため、近年実用化されているリチウムイオン電池にみられるような集電箔上に活物質粉末をバインダーと共にスラリーにしたものを塗布して成型する電極と比較して量産化が困難であった。また本合金構造物は膜厚を薄くすることが困難であることから、大きな電流密度の下では電極内でのリチウムの拡散が十分に行われずに大きな分極抵抗を引き起こし、吸蔵したリチウムを十分に引き出すことができないため、充放電時の容量ロスが大きくなってしまふなど可逆性に大きな問題を有していた。一方、後者の SiB_4 等を主体とする珪素のホウ素化合物粉末では、黒鉛系炭素質材料よりも高い放電容量を得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なリチウム二次電池用負極活物質およびこれを用いてなるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】本発明はまた、高い放電容量を実現しながら、高い初期効率とサイクル特性を有するリチウム二次電池およびこれに用いる負極活物質を提供することを目的とする。

【0008】本発明はさらに、ホウ素を含有する珪素材料をリチウム二次電池用負極活物質として用いた場合に発生する上記の問題点、すなわち、量産化に不適であること、充放電時に大きな容量ロスを生じ可逆性が低いこと、及び、黒鉛系炭素質材料よりも低い放電容量しか得られないという問題点を解決してなるリチウム二次電池用負極活物質およびこれを用いてなるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、珪素材料粉末自体の電気化学特性を基に、ホウ素を含有させた珪素材料粉末を鋭意検討した結果、ある適度な粒度を有する珪素材料粉末に低濃度のホウ素を混合し、ある条件下で熱処理することにより、含有するホウ素量から熱力学的に推定されるホウ化珪素 (SiB_4) の量よりかなり少ない量のホウ化珪素しか存在しない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末を得ることができ、それを用いることにより珪素が本来保有する黒鉛系炭素質材料をはるかに超える大きな放電容量を保持したまま容量ロスが大幅に改善され、サイクル特性の良好な優れた電極特性を発揮することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0010】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、ホウ素を含有する珪素材料の粉末からなり、該珪素材料におけるホウ素含有量が0.1～50重量%であることを特徴とするものである。

【0011】さらに本発明の好ましい実施態様においては、その負極活物質粉末の50%累積径 (d_{50}) が1～100 μm である負極活物質が示される。本発明の別の好ましい実施態様においては、その負極活物質粉末のX線広角回折法における Si の (111) 面からの回折線のピーク強度 $I(\text{Si}; 111)$ に対する SiB_4 の (021) 面からの回折線のピーク強度 $I(\text{SiB}_4; 021)$ の比 $I(\text{SiB}_4; 021)/I(\text{Si}; 111)$ が1以下である負極活物質が示される。

【0012】上記諸目的を達成する本発明はまた、正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウム二次電池において、該負極活物質として少なくともホウ素を0.1～50重量%含有する珪素材料粉末を用いてなることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

【0014】本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質は、珪素材料にホウ素を低濃度に含有させたものの粉末からなるものである。

【0015】このようなホウ素含有珪素材料粉末は、例えば、珪素材料にホウ素を低濃度で混合、熱処理し、必要に応じて粉碎、分級して得られ、 SiB_4 等のホウ化珪素の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末である。このように、粒度、比表面積、及び、共存相として生成するホウ化珪素の量を制御した材料を用いることにより、電極としての大量製造を可能にするだけでなく、黒鉛系炭素質材料よりもはるかに大きな放電容量を有し、且つ、充放電時の容量ロスを劇的に低減しサイクル特性を飛躍的に改善することに成功したものである。

【0016】この珪素単体の電極特性を改善するのに大きな役割を果たしたホウ素の効果について以下のように考察する。

【0017】珪素単体及び珪素酸化物とリチウムの反応は、本系と類似の反応が進行すると予想される錫金属、酸化物に関する報告 (J. Electrochem. Soc., 144, 6, 2045 (1997)) に基づけば、以下のように推察される。すなわち、この反応は、基本的にホストである珪素とリチウムとの合金化・脱合金化反応と考えられる。珪素が充電時に多量のリチウムと合金化反応した場合、リチウムの濃度変化に伴って数々の相変化を起こすと共に大きな体積膨張が生じる。逆に放電の場合には、リチウムとの合金相からリチウムが脱離するに伴い、相変化と共に大きな体積収縮が起こる。珪素単体及び珪素酸化物で起こる不可逆容量の発生原因に関しては明らかではないが、充放電時に起こる大きな相変化や体積変化のために、電極の形態が崩壊して集電効率が低下することが充放電時の大きな容量ロスや可逆性の低下の原因になり得る。

【0018】本発明に係るホウ素化合物の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料粉末を用いることにより上記不可逆容量が低減する理由についても今のところ明らかではないが、例えば、珪素単体と比べて本発明のホウ素含有珪素材料粉末の方が、リチウムとの最大合金組成が小さい場合には、充電深度が浅くなって結晶構造の膨張が抑えられるために、集電効率の低下が抑制されて不可逆容量が低減することや、ホウ素を含有することでリチウムの拡散に適した結晶構造となる場合には、純粋な珪素中よりもリチウムの拡散が速くなって不可逆容量が低減すること、ホウ素のドーピングによるアクセプターレベルの形成で材料自体の電気伝導性が向上するために不可逆容量が低減すること、等が考えられる。

【0019】珪素にホウ素を含有させた材料の形態を適度な粒度を有する粉末状とし、これをリチウム二次電池の負極活物質に用いることにより、近年実用化されている黒鉛系炭素質粉末を搭載したリチウムイオン電池の電極製造ラインを改造することなく使用できるため、現行設備での電池の量産化が可能となる。さらに、粉末を塗布成型した電極では従来の合金構造物と比較して電極内でのリチウムの拡散に有利な薄膜化が可能となり、大きな電流密度下での分極抵抗が低く抑えられるため、充放電時の電気量効率が改善されて容量ロスを低減することが可能である。

【0020】本発明に係るホウ素含有珪素材料粉末に関しては、当該珪素材料粉末におけるホウ素濃度として重量換算で0.1～50%を満たすことが必要である。ホウ素濃度が0.1重量%未満の場合にはホウ素を含むことによる効果が十分に発揮されず、珪素単体と同様充放電時に大きな容量ロスを示すため好ましくない。一方、ホウ素濃度が0.1重量%以上の材料でホウ素を含むことによる電極特性の劇的な改善が見られた。また、ホウ素濃度が50重量%を超える場合には、多量に生成する SiB_4 等のホウ化珪素がリチウムの吸蔵 (合金化) 反

応に寄与しないため、重量あたりの放電容量、エネルギー密度が極度に低下してしまうため好ましくない。さらに好ましくは、ホウ素濃度が10重量%~50重量%であることが望ましく、20重量%~40重量%が更に望ましい。該珪素材料粉末中に含まれるホウ素含有量が10重量%以上となると、該珪素材料粉末はより高いサイクル特性を示すことが可能となる。これは、本発明の検討の中で見出されたホウ素添加によって充放電に伴う珪素材料粉末の膨張収縮が抑制されるという現象において、ホウ素含有量が10重量%以上にはその効果が顕著に高くなるためであろうと考えている。

【0021】また、本発明に係るホウ素含有珪素材料粉末の粒度に関しては、その粉末の50%累積径 (d_{50}) が1~100 μm 、より好ましくは5~50 μm を満たすことが望ましい。 d_{50} が1 μm 未満の場合には、小さな粒径の粉体が多く含まれるためハンドリング性が悪くなる傾向が認められることや、バインダーや導電剤が多く必要となり単位体積あたりのエネルギー密度が低下する可能性があるため好ましくない。一方、 d_{50} が100 μm を超える場合には、リチウムが活物質粉末の内部まで拡散することが困難となる可能性や、現行のリチウムイオン電池の電極厚みが200 μm 以下程度であり電極作成が困難となる可能性があるため好ましくない。

【0022】ホウ素含有珪素材料粉末の粒度比表面積に関しては、100 m^2/g 以下であることが望ましい。この比表面積が100 m^2/g を超える場合には、表面積が大きいために初期充電の際に電解質との反応を起こして容量ロスを大きくする可能性や、充放電サイクルの際に材料中に吸蔵したリチウムと電解質中の溶媒との反応性が高くなって安全性が低下する可能性があるため好ましくない。一方比表面積の下限値としては、特に限定されるものではないが、リチウムが活物質粉末の内部まで拡散することが困難となる可能性や、薄肉な電極作成が困難となる可能性から、0.01 m^2/g 程度である。

【0023】さらに、本発明においては、ホウ素含有珪素材料粉末の広角X線回折パターン測定で観測される回折ピークの内、Siの(111)面からの回折線と SiB_4 の(021)面からの回折線の各々のピーク強度 $I(\text{Si};111)$ と $I(\text{SiB}_4;021)$ が、

$$I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111) \leq 1$$

なる関係を満たすことが望ましい。

【0024】このピーク強度比が1を超える場合には、共存する SiB_4 が材料中に相当量存在することを意味し、 SiB_4 自体はリチウムの吸蔵(合金化)反応に寄与しないため、重量あたりの放電容量、エネルギー密度が極度に低下してしまい、サイクル特性も低くなる恐れがあるためである。

【0025】ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質中のホウ素を含有する珪素材料粉末由来の

広角X線回折パターンは主にはSiと SiB_4 由来のピークに帰属される。しかし、上記のホウ素を含有する珪素材料粉末は単なるSiと SiB_4 の単純な混合物では無い。透過電子顕微鏡による観察からは、ホウ素を含有する珪素材料粉末の各粒子中に微細なホウ素化珪素(SiB_4)が多数析出していること、もしくは析出初期の段階にあることが、また、該珪素材料粉末の各粒子には非常に複雑な局所歪みが数多く存在していることが認められる。詳しいメカニズムは明らかでは無いが、本発明者等は、この様な析出 SiB_4 のサイズや析出形態や該珪素材料粉末中に固溶しているホウ素や多くの局所歪み等が、本発明の活物質の優れた性能発現に寄与しているものと考えている。

【0026】また、該ピーク強度比が意味するところの SiB_4 の存在割合は、平衡論的には添加するホウ素量と反応温度で決定される(ホウ素と珪素の相図については、例えば、J.Less-Common Met.,71,195(1980)で報告されている。)が、原料の珪素の形態や焼成パターンにより、材料中に共存する SiB_4 等のホウ化珪素の量が大きく左右される。特に、原料の珪素が粉末であり、熱処理工程での降温過程が早い場合には、材料中の SiB_4 の存在割合が小さく、従って、ホウ化珪素の量が少ない実質的に過冷却状態にあるホウ素含有珪素材料を調整することが可能である。

【0027】なお、本発明に係るホウ素含有珪素材料粉末に関し、該ピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ の下限値としては、特に限定されるものではないが、以下に示すような理由の下に、ゼロという値を含み得る。すなわち、本発明に係るホウ素含有珪素材料粉末は、上記したように0.1重量%という少量のホウ素含有によっても、珪素材料単独の場合と比較して電極特性における劇的な改善性を発揮するものであり、このような少量を添加した状態においてはホウ素が完全に珪素と固溶して SiB_4 のピークが観測されないためである。また現在の広角X線回折法の測定精度においては、当該ピーク強度比の検出限界値が0.01程度であり、これよりも低い値においては、 SiB_4 由来の回折ピークが存在していてもバックグラウンドにおけるノイズと判別することが困難な場合がある。このため、当該ピーク強度比が0.01以下である場合、 SiB_4 由来の回折ピークが存在していたか否か明らかに判別することは困難であるが、いずれにしても、ホウ素が珪素材料粒子中に含有されていることが明らかである限りにおいては、ホウ素が完全に珪素に固溶した状態にあるか、あるいは一部がホウ化珪素として析出しているかは別として、本発明の実施態様となるものである。なお、該ピーク強度比が0.01以上1以下である場合は、もちろん、本発明に、好ましい実施態様として含まれる。

【0028】また、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の結晶化度については特に規定はされないが、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の結晶化度が極端に低い場合(例

例えばX線回折で評価される結晶子サイズが10nm以下である場合には、その充放電時に電位が充放電量に対してフラットな依存性を示さなくなり電池に用いたときの放電量に依存しない安定した電圧の確保という観点から望ましくない。

【0029】本発明のリチウム二次電池用負極活物質であるホウ素含有珪素材料粉末は、特に限定されるわけではないが、例えば、以下の方法によって調製され得る。すなわち、 d_{50} が1~100 μm の珪素粉末に対して、ホウ素換算で0.1~50重量%のホウ素化合物粉末を混合したものをアルゴン雰囲気下1350℃~1400℃まで昇温後、1~10時間保持し、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却する。焼成により得られた粉末は、必要に応じて解砕、分級により粒度を調整する。ここでの焼成雰囲気は非酸化性雰囲気であればよく、例えばアルゴン以外に窒素等を用いることも可能である。

【0030】ここで原料として用いた珪素粉末は、Si以外に種々の元素を含んでも良い。例えば、炭素、酸素、水素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを少なくとも1種類含んでも良い。これら元素の総含量は0~10重量%が好ましい。さらに0~5重量%がより好ましい。

【0031】また、もう一方の原料であるホウ素化合物粉末は、最終的に本発明の規定範囲内のホウ素濃度で珪素中にホウ素の形で固溶し得るものであればよく、ホウ素化合物として、例えば、ホウ素単体、酸化ホウ素、ホウ酸、炭化ホウ素、窒化ホウ素などの1種または複数を好適に用いることが可能である。

【0032】混合方法についても試料同士が十分均一に混ざりあっていればよく、例えば、V-ブレンダー、ニーダー、ボールミルなどを好適に用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。また焼成後のホウ素含有珪素材料粉末の粒度、比表面積の調整には工業的に通常用いられる方法を用いることが可能である。例えば、粉砕にはボールミル、ピンミル、ディスクミル、インペラーミル、ジェットミル、ローラーミル、スタンプミル、カッティングミル等が、分級には空気分級機、ふるい等が好適に用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0033】以上、本発明のリチウム二次電池用負極活物質の調製方法を例示的に述べたが、本発明のリチウム二次電池用負極活物質は上記の調製方法によって限定されるものではない。本発明のリチウム二次電池用負極活物質の他の調整方法の例は、シランガスとジボランガスの所定比の混合ガスをArガスをキャリアーガスとしてプラズマ処理してホウ素含有珪素材料粉末を得、これを約1380℃程度で約1時間熱処理することで本発明のリチウム二次電池用負極活物質に使用可能なホウ素を含有する

珪素材料粉末を得ることもできる。別な例では、珪素粉末とホウ素金属を所定比で混合してボールミルを用いて約20時間十分にメカニカルアロイングし、得られたものを約1380℃で約1時間熱処理して、適度な粉砕分級を行って本発明のリチウム二次電池用負極活物質に使用可能なホウ素を含有する珪素材料粉末を得ることもできる。

【0034】さらに、本発明に係るリチウム二次電池用負極活物質は、上記したようなホウ素含有珪素材料粉末に、他の負極活物質、例えば、炭素材料粉末をさらに添加して、これらの混合粉末とすることも可能である。

【0035】このような混合粉末とした場合、本発明に係る負極活物質は、高い放電容量を有するにもかかわらず、サイクル特性と充放電時の膨張収縮率に関して特に優れた性能を有するものとなる。その原因は明らかになってはいないが、混合粉末中には炭素材料粉末、代表的には高黒鉛化度の炭素材料粉末が含有されており、一般にこのような炭素材料粉末は容易に変形可能であるために、ホウ素を含有する珪素材料粉末の充放電に伴う比較的大きな膨張収縮を緩衝させる事がその重要な原因の一つであると考えている。

【0036】本発明において用いられる炭素材料粉末は、実質的にホウ素を含有していなくても、ホウ素を含有していても良い。

【0037】ここで、炭素材料粉末としては、結晶化度の高いもの（いわゆる高黒鉛化度）を有する炭素材料粉末であることが放電容量の観点から望ましい。高い結晶化度はX線回折等で確認可能である。この場合、炭素材料粉末は導電材としても働くと共に約300mAh/gの放電容量を有する負極活物質としても働く。

【0038】該炭素材料粉末は、例えば以下の方法によって調製され得る。まず、ホウ素を含有しない炭素材料粉末の場合、コールタール系のピッチコークス（炭化品）を粉砕分級し、325meshアンダーで10 μm 以下の粒子が体積で10%以下になるように調製して得られる炭素材料粉末をアルゴン雰囲気下等の非酸化性雰囲気下約2900℃まで昇温後、約1時間保持し、その後室温付近まで放冷する。熱処理により得られた粉末は、簡単な解砕によって本発明のリチウム二次電池用負極活物質に用いることが可能な炭素材料粉末を得る。また、ホウ素を含有する炭素材料粉末の場合、コールタール系のピッチコークス（炭化品）を粉砕分級し、325meshアンダーで10 μm 以下の粒子が体積で10%以下になるように調製して得られる炭素材料粉末に対して325meshアンダーのホウ素単体、酸化ホウ素、ホウ酸、炭化ホウ素、窒化ホウ素などの1種または複数のホウ素化合物粉末をホウ素換算で約0.5wt%~約10wt%添加混合した上でアルゴン雰囲気下約2900℃まで昇温後、約1時間保持し、その後室温付近まで放冷する。この場合通常熱処理後の粉砕・分級が必要となるのでこれを行って、本発明のリチウム二次電池用負極活物質に用いることが可能な炭素材料粉末を得る。

【0039】本発明に用いられ得る炭素材料粉末としては、特に限定されるものではなく、上記したようなコールタール由来の人造黒鉛の他に、石油タール由来の人造黒鉛、天然黒鉛、キッシュ黒鉛等であり得、またはこれらに熱処理等でホウ素を含有させたものを用いることもできる。

【0040】ホウ素を実質的に含有しない炭素材料粉末に関しては、広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、該炭素材料粉末由来の内の二つの回折線即ち炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度 $I(C;101)$ と $I(C;100)$ が、 $I(C;101)/I(C;100) \geq 1$

を満足することが望ましい。この時、炭素材料粉末自身の結晶化度（黒鉛化度）が高いために放電容量が大きくなるので、ホウ素を含有する該珪素材料粉末の混合量を低下させることが可能となり、そのために負極材全体の充電による膨張率を低く抑えることが可能となる。

【0041】該ピーク強度比 $I(C;101)/I(C;100)$ が1より小さい場合には、炭素材料粉末自身の放電容量が小さく、黒鉛の理論容量を超える放電容量を実現するためにはホウ素を含有する該珪素材料粉末を多量に混合する必要があるが、負極材としての充電による膨張率が大きくなり、該混合粉末が十分なサイクル特性を発揮することが難しくなってくる虞れがある。

【0042】また、一般にホウ素を含有する炭素材料粉末の結晶化度は高くその放電容量が大きいために、そもそも該炭素材料粉末がホウ素を含有していること自体が好ましい。特に、該炭素材料粉末中に対する該炭素材料粉末中に含有されるホウ素の重量含有量は0.5%以上10%以下であることが望ましい。10%以上のホウ素の含有量は、広角X線回折パターン測定でも明らかな様に該炭素材料粉末の結晶化度向上に殆ど寄与せず電気化学的に不活性な B_4C を生成するだけであり、容量向上には何等寄与しないばかりか B_4C 生成の分だけ単位重量当りの容量を減少させる結果となる。また、上記のホウ素を含有する炭素材料粉末は広角X線回折パターンで測定される回折ピークの内、炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピーク強度 $I(C;101)$ と $I(C;100)$ が、

$$I(C;101)/I(C;100) \geq 2$$

を満足することが望ましい。この時、炭素材料粉末の結晶化度がより向上するため、黒鉛の理論容量に近い容量を発現しやすくなる。

【0043】本発明のリチウム二次電池用負極活物質を用いて負極を形成する方法としては、本発明のリチウム二次電池用負極活物質の性能を十分に引き出し且つ、賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではない。例示すれば、珪素材料粉末にカーボンブラック等の導電剤、ポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂の粉末あるいはディスパージョ

ン溶液を添加後、混合、混練する方法がある。また、珪素材料粉末にカーボンブラック等の導電剤およびポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。さらに、珪素材料粉末にカーボンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することもできる。

【0044】なお、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質が、炭素材料粉末とホウ素含有材料粉末との混合粉末である態様においては、共存している炭素材料粉末又はホウ素を含有している炭素材料粉末が導電材としての機能を十分果たすために、負極を形成する上で、更にカーボンブラック等の導電材を添加する必要は特にない。

【0045】本発明の負極活物質は、正極活物質と非水系電解質（例えば、有機溶媒系電解質）と適宜に組み合わせ用いることができるが、これらの非水系電解質（例えば、有機溶媒系電解質）や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0046】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $LiM(1)_xO_2$ （式中、 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、 $M(1)$ は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる）或いは $LiM(1)_yM(2)_{2-y}O_4$ （式中、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、B、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる）、遷移金属カルコゲン化物（ TiS_2 、 $NbSe_3$ 、等）、バナジウム酸化物（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 、等）及びそのLi化合物、一般式 $M_xMo_6Ch_{8-y}$ （式中、 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、 M は遷移金属をはじめとする金属、 Ch はカルコゲン元素を表す）で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0047】非水系電解質（例えば、有機溶媒系電解質）における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1，1-ジメトキシエタン、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフ

ラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルスルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0048】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0049】以下に本発明のリチウム二次電池用負極活物質の規定に用いた種々の物性値の表現方法、及び、測定方法を示す。

【0050】(1) ホウ素量

ICP法(誘導結合高周波プラズマ分光分析法)により定量した。

【0051】(2) 50%累積径(d_{50})

分散された粒子に平行光線を照射した際の回折パターンを演算することにより粒度分布を解析し(フランクホッフ回折)、重量の累積が50%となったところの粒径を50%累積径(d_{50})として求めた。通常、各試料約0.2gを分散媒としての水20ccに入れ、さらに市販の界面活性剤を2~3滴加えたものを用いてセイシン企業社製粒度分布測定装置LMS-24により測定した。

【0052】(3) 比表面積

試料へ窒素を吸着させた際の各窒素分圧に対する吸着量曲線を基にBET法を用いて解析することにより比表面積を求めた。通常、各試料1~2gを用いて、日本ベル株式会社製BELSORP-36により測定した。

【0053】(4) $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$

単色のX線を平行ビームにコリメートし、試料粉末に照射してSiの(111)面、及び、 SiB_4 の(021)面に対応するピークを測定する。バックグラウンドを除外したそれぞれのピーク強度からピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ を算出した。

【0054】(5) $I(\text{C};101)/I(\text{C};100)$

単色のX線を平行ビームにコリメートし試料粉末に照射

して炭素の(101)面からの回折線と炭素の(100)面からの回折線の各々のピークを測定する。バックグラウンドを除外したそれぞれのピーク強度からピーク強度比 $I(\text{C};101)/I(\text{C};100)$ を算出した。

【0055】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明する。

【0056】実施例1

珪素粉末(純度99.9%、 $d_{50}=10\mu\text{m}$)にホウ素粉末(純度99.9%)を重量換算で1%添加してニーダーを用いて十分混合した後、この混合物をアルゴン気流中1400℃まで昇温しこの温度で5時間保持し、室温まで約3時間で冷却することによりリチウム二次電池負極用珪素材料粉末を得た。このようにして調製した珪素材料粉末に含まれるホウ素量は重量比で0.5%であった。得られたホウ素含有珪素材料粉末をインペラーミルによって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、50%累積径(d_{50})が15 μm の粉末を得た。その粉末の比表面積は5.1 m^2/g であった。この材料をX線回折測定した結果、 SiB_4 のピークは観測されずピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ は0となり、材料中のホウ素はすべて珪素と固溶していた。

【0057】このホウ素含有珪素材料粉末70重量%に対して、導電剤としてカーボンブラックを20重量%、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を10重量%加えて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、1cm角(重量で約21mg)に切り出し(珪素材料に換算して約15mg)、集電体であるCuメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0058】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行なった。電位範囲は0Vから2.0V(リチウム金属基準)とした。このような条件で評価した結果、このホウ素含有珪素材料粉末は初回充電容量が2500mAh/g、初回放電容量が2000mAh/gで初期容量ロスは500mAh/gと小さく、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

【0059】実施例2

ホウ素を重量換算で10%添加したほかは実施例1と同様の条件で材料の調製を行った。得られた材料中に含まれるホウ素量は重量比で9.0%であった。得られたホウ素含有珪素材料粉末をジェットミルによって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、50%累積径(d_{50})が20 μm の粉末を得た。その粉末の比表

面積は $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。またこの材料をX線回折測定した結果、 SiB_4 に対応する非常に小さなピークが珪素に対応するピークとともに観測され、ピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ は 0.05 となり、材料中のホウ素のほとんどが珪素と固溶していた。

【0060】このようにして調製したホウ素含有珪素材料粉末を実施例1と同様の条件で電極評価を行った。その結果、このホウ素含有珪素材料粉末は初回充電容量が 2400 mAh/g 、初回放電容量が 2000 mAh/g で初期容量ロスは 400 mAh/g と小さく、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

【0061】実施例3

ホウ素を重量換算で 50% 添加したほかは実施例1と同様の条件で材料の調製を行った。得られた材料中に含まれるホウ素量は重量比で 48.9% であった。得られたホウ素含有珪素材料粉末をピンミルによって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、 50% 累積径(d_{50})が $5 \mu\text{m}$ の粉末を得た。その粉末の比表面積は $25.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。またこの材料をX線回折測定した結果、 SiB_4 に対応するピークが珪素に対応するピークとともに観測され、ピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ は 0.88 となり、ホウ素の一部が珪素と固溶していると共に一部 SiB_4 が生成していた。

【0062】このようにして調製したホウ素含有珪素材料粉末を実施例1と同様の条件で電極評価を行った。その結果、このホウ素含有珪素材料粉末は初回充電容量が 800 mAh/g 、初回放電容量が 500 mAh/g で初期容量ロスは 300 mAh/g と小さく、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

【0063】比較例1

珪素粉末(純度 99.9%)をリチウム二次電池用負極活物質に用いた。その粉末の 50% 累積径(d_{50})は $10 \mu\text{m}$ であり、比表面積は $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この材料を実施例1と同様の条件で電極評価を行った。その結果、この負極活物質は初回放電容量は 2000 mAh/g で大きいものの、初回充電容量が 3300 mAh/g で初期容量ロスは 1300 mAh/g と非常に大きかった。さらなる充放電の繰り返しにより、容量ロスは2回目でも 800 mAh/g と大きく、その後徐々に低下して7回目でもようやく 0 mAh/g になった。このためトータルの容量ロスが非常に大きかった。またサイクルの進行とともに放電容量は急激に低下して10回目でも 200 mAh/g にまで落ち込むなど、リチウム二次電池用として実用に耐えないものであった。

【0064】比較例2

ホウ素を重量換算で 56% 添加したほかは実施例1と同様の条件で材料の調製を行った。また得られたホウ素化珪素材料粉末をインペラーミルによって解砕することにより、 50% 累積径(d_{50})が $20 \mu\text{m}$ の粉末を得た。その粉末の比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた材料中に含まれるホウ素量は重量比で 54.5% であった。またこの材料をX線回折測定した結果、 SiB_4 や SiB_6 に対応するピークが珪素に対応するピークとともに観測され、ピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I(\text{Si};111)$ は 0.96 となり、ホウ素が高濃度に固溶したホウ素-珪素の固溶体相が生成すると共に、固溶量を超えたホウ素が SiB_4 を生成して共存し、さらにより高いホウ素濃度のホウ化珪素(SiB_6)が若干量生成していた。

【0065】このようにして調製したホウ素含有珪素材料粉末を実施例1と同様の条件で電極評価を行った。その結果、このホウ素含有珪素材料粉末は初回充電容量が 370 mAh/g と低く抑えられ、 SiB_4 に加えてさらに高濃度のホウ化珪素(SiB_6)が共存するため初回放電容量が 170 mAh/g と非常に小さかった。また充放電の繰り返しにより、2回目以後もさらに放電容量が低下し10回目で 140 mAh/g になるなど、リチウム二次電池として実用に耐えないものであった。

【0066】実施例4

コールタールピッチから得たピッチコークス粉末をボールミルを用いて粉砕後、 325 メッシュによりふるい、ふるい下を取り出した。これに、ホウ素粉末(純度 99.9% 、 325 メッシュアンダー)をホウ素濃度で $2 \text{ wt}\%$ 加えて良く混合したものを円筒形の黒鉛製坩堝中に封入し、ネジのついたふたで密閉した。この密閉坩堝を電気炉によって Ar ガスを 10 リットル/分流通しながら、約 $12^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 2900°C まで昇温しこの温度で 1 時間保持した後に室温まで降温した。円筒形の黒鉛製坩堝から取り出した炭素材料粉末をインペラーミルを用いて粉砕分級し黒鉛化炭素材料粉末を得た。この黒鉛化粉末のX線回折パターンから炭素の(101)面からの回折線のピーク強度 $I(\text{C};101)$ と炭素の(100)面からの回折線のピーク $I(\text{C};100)$ との比 $I(\text{C};101)/I(\text{C};100)$ を測定した結果、 $I(\text{C};101)/I(\text{C};100)=2.6$ であった。また、ホウ素含有量は $1.2 \text{ wt}\%$ であった。

【0067】このようにして得た黒鉛化炭素材料粉末と実施例2で得たホウ素含有珪素材料粉末の混合物(黒鉛化炭素材料粉末:ホウ素含有珪素材料粉末= $80:20$ (重量比)) 500 g とエタノール約 1 kg とを大型ビーカーに装入し、室温で約 1 時間攪拌した後に、濾紙を用いて吸引濾過して残った濾紙上の粉末を 100°C で 24 時間真空乾燥を行って混合粉末を得た。

【0068】このようにして調製した混合粉末の 50% 累積径(d_{50})は $28 \mu\text{m}$ 、比表面積は $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、X線回折測定で求めたピーク強度比 $I(\text{SiB}_4;021)/I$

(Si:111)は0.05であった。

【0069】このようにして得られた混合粉末に結着剤としてポリふっ化ビニリデン(PVdF)を用い、1-メチルピロリドン(NMP)を溶剤として塗工液を作製し、これをCuシート上に塗布し、プレスにより約0.1mm厚の電極シートを作成し、1cm×1cm角に切り出し負極電極を作成した。塗布密度は約1.3g/cm³にした。

【0070】上記負極電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)にLiCl₄を1mol/lの割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行なった。電位範囲は0Vから2.0V(リチウム金属基準)とし、充

放電を100回繰り返した。

【0071】この電極評価試験によって、放電容量として評価している混合粉末1g当たりの最大の放電容量、1回目の充放電での充放電効率いわゆる初期効率、混合粉末1g当たりの最大の放電容量に対する100回目の混合粉末1g当たりの放電容量の割合(サイクル特性)を測定した。その結果、最大の放電容量は744mAh/g、初期効率は90.5%、サイクル特性は86%と、非常に高い電極能を有していた。

【0072】

【発明の効果】以上の説明からも明白なように、本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、珪素金属、酸化物が有する高い放電容量を保持したまま容量ロスを飛躍的に低減することができ、可逆性に優れた高いエネルギー密度のリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 太郎
東京都千代田区大手町2-6-3 新日本
製鐵株式会社内

(72)発明者 杉浦 勉
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内